

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-197451

(43)Date of publication of application : 01.09.1987

(51)Int.Cl.

C08L 81/02
C08K 3/00
// H01L 23/30
(C08L 81/02
C08L 83:04)

(21)Application number : 61-037482

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 24.02.1986

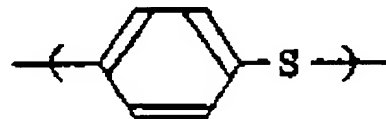
(72)Inventor : IZUTSU HITOSHI
YAMAGUCHI TOSHIHIDE

(54) RESIN COMPOSITION FOR USE IN SEALING ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent moisture resistance and moldability, consisting of a polyphenylene sulfide resin, a specified inorg. filler and a mixture of an organosilane and (modified) silicone oil.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polyphenylene sulfide resin (A) having a repeating unit of the formula and a melt flow rate of 1,000 to 10,000g/10min as measured by the method according to ASTM D 1238-74 (316° C, load: 5kg) is melt-kneaded with 25W400pts.wt. inorg. filler (B) having an aspect ratio of not higher than 9 (e.g., fused silica), 0.2W25pts.wt. mixture (C) of an organosilane (e.g., vinyltrimethoxysilane) and unmodified silicone oil (e.g., polydimethylsiloxane) and/or silicone oil modified with a functional group selected from the group consisting of hydroxyl, amino, carboxyl, epoxy, methacryloxy and mercapto groups and optionally other polymers and additives at 280 to 400° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

1 29-1-3 3-5

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-197451

⑫ Int. Cl.⁴
C 08 L 81/02
C 08 K 3/00
// H 01 L 23/30
(C 08 L 81/02
83:04)

識別記号

LRG
CAM

庁内整理番号

A-2102-4J

R-6835-5F

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月1日

6609-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子部品封止用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-37482

⑯ 出 願 昭61(1986)2月24日

⑰ 発 明 者 井 筒 齊 大阪府泉南郡熊取町大字五門456の13

⑱ 発 明 者 山 口 敏 秀 泉大津市東助松町3-3-31

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

電子部品封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A)ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対して、(B)アスペクト比9以下の無機充填材25～400重量部および(C)有機シランと未変性および又は変性シリコンオイル0.2～25重量部からなる電子部品封止用樹脂組成物。

2. 有機シランと未変性および又は変性シリコンオイル(C)の添加量の割合が95対5～5対95(重量比)であることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の電子部品封止用樹脂組成物。

3. 変性シリコンオイルがヒドロキシシル基、アミノ基、カルボキシシル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基から任意に選択される官能基で変性されたシリコンオイルであることを特徴とする特許請求範囲第1項及び2項記載の電子部品封止用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐湿性および成形加工性の優れたポリフェニレンサルファイド樹脂からなる電子部品封止用樹脂組成物に関するものでありIC、トランジスター、キャパシター、レジスター、ダイオード、トリオード、サイリスター、コイル、バリスター、コネクター、コンデンサー、トランスデューサー、水晶発振器、ヒューズ、整流器、電源、スイッチ、センサー、リレーおよびこれらの複合部品等の各種電子部品の封止に利用することができる。

(従来の技術および発明が解決しようとする問題点)

IC、トランジスター、キャパシター、レジスター等、上記に挙げた電子部品は電気絶縁性の保持、機械的保護、外部雰囲気による特性変化の防止等の目的で合成樹脂で封止することが広く行われている。合成樹脂としては従来エポキシ樹脂やシリコン樹脂等の熱硬化性樹脂が主に使用されて

いるが、これらの熱硬化性樹脂を用いて電子部品を封止する際、成形サイクルが長い、バリが出やすい、樹脂自体の保存性が充分でない、スプルーランナーの再利用ができない、等の欠点がある。

一方、ポリフェニレンサルファイド樹脂は耐熱性、難燃性、耐薬品性に優れ、かつ熱可塑性樹脂であるために、上記の熱硬化性樹脂にみられる欠点がなく、生産性が高いと云う利点を有していることから、近年電子部品封止用樹脂として注目されている。

ところが、ポリフェニレンサルファイド樹脂で封止する場合、エポキシ樹脂に比較して封止時の熔融粘度が高い、電子部品に用いられている金属製リードとの密着性が不良のため電子部品の信頼性が劣るなどの問題点を有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはこのような不利あるいは欠点を解消すべく鋭意研究の結果、ポリフェニレンサルファイド樹脂に対してアスペクト比(長さ/直径)9以下の無機充填材を用いかつ有機シランと未変

およびこれらの混合物が含まれる。

本発明のアスペクト比9以下の無機充填材(Ⅱ)は、例えばシリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アンチモン、軽石、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、ウォラストナイト、炭化ケイ素などの粒状あるいは繊維状の定形又は不定形のもの及びこれらの混合物が挙げられる。特に好ましい無機充填材(Ⅱ)は、シリカ、ガラス繊維、ガラスビーズなどのガラス、ウォラストナイトに代表されるケイ酸、ケイ酸塩である。

無機充填材は、25~400重量部用いられ、好ましくは80~300重量部用いられる。25重量部より少ないと耐熱性、耐湿熱性に劣り、400重量部より多いと熔融粘度が高くなり成形性が悪くなるので好ましくない。該無機充填材のアスペクト比は9以下であるが好ましくは8以下

性および又は変性シリコンオイルを併用することによって、封止時の熔融粘度を下げかつ成形機及び金型の摩耗を減じ、電子部品の信頼性を高めうる高い耐湿特性を有する電子部品封止用樹脂組成物がえられることが分かり、本発明に至ったものである。

本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂(Ⅰ)は一般式 $\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \text{—S—} \rangle \text{—}$ の繰り返し単位を有し、本発明の目的を逸脱しない範囲で共重合体樹脂も用いることができる。又、該ポリフェニレンサルファイド樹脂はASTM D 1238-74 (316℃、5kg荷重)で測定されたメルトフローレイトが1000~10000g/10分の範囲にあることが好ましく、電子部品の種類によって、適切なメルトフローレイトを選択できる。とくに、好ましいポリフェニレンサルファイドのメルトフローレイトは、3000~10000g/10分である。該ポリフェニレンサルファイドは架橋していない重合体、酸素、イオウ、3官能モノマーで架橋した重合体お

である。平均アスペクト比を9より大きくすると、本発明組成物の熔融粘度が高くなり電子部品の封止に不利になるだけでなく、耐湿性も低下する傾向にあり好ましくないが、本発明の効果を損なわない限りアスペクト比の9より大きい無機充填材を混合することを妨げるものではない。

本発明に用いられる有機シランは、一般にシランカップリング剤として知られているものであって、ビニルシラン、メタクリロキシシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の各種タイプが含まれ、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- α -

アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

更に本発明で用いる未変性および又は変性シリコーンオイル(Ⅱ)は公知の各種のシリコーンオイル及びその変性物が利用できる。未変性シリコーンオイルはポリジメチルシロキサンおよびポリメチルフェニルシロキサンが代表的であり、後者は例えばポリジメチル-ジフェニルシロキサンコポリマー、ポリジメチル-フェニルメチルシロキサンコポリマー、ポリメチルフェニル-ジフェニルシロキサンコポリマーが含まれる。一方変性シリコーンオイルは、上記未変性シリコーンオイルの一部を官能基で変性したものでありその官能基として好ましいものは、ヒドロキシル基、アミノ基、

カルボキシル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基等である。これらの具体例を挙げれば末端シラノールポリジメチルシロキサン、末端シラノールジメチルジフェニルシロキサン、末端カルビノールポリジメチルシロキサン、末端ヒドロキシプロピルポリジメチルシロキサン、ポリジメチルヒドロキシアルキレンオキシドメチルシロキサン、末端アセトキシポリジメチルシロキサン、末端ジメチルアミノポリジメチルシロキサン、末端エトキシポリジメチルシロキサン、末端ステアロキシポリジメチルシロキサン、末端アミノプロピルポリジメチルシロキサン、アミノアルキル含有T構造ポリジメチルシロキサン、末端カルボキシプロピルポリジメチルシロキサン、カルボキシプロピル含有T構造ポリジメチルシロキサン、末端グリシドキシプロピルポリジメチルシロキサン、グリシドキシプロピル含有T構造ポリジメチルシロキサン、ポリグリシドキシプロピルメチルシロキサン、ポリグリシドキシプロピルメチル-ジメチルシロキサンコポリマー、末端メタクリロキシ

プロピルポリジメチルシロキサン、メタクリロキシプロピル含有T構造ポリジメチルシロキサン、ポリジメチル-メタクリロキシプロピルメチルシロキサン、メルカプトプロピル含有T構造ポリジメチルシロキサン、ポリメルカプトプロピルメチルシロキサンなどである。以上の未変性および又は変性シリコーンオイルの粘度は25℃で10 cStk ~ 5,000,000 cStkの範囲で特に制限がないが、高粘度のものがより好ましい。

本発明に於て使用する有機シランと未変性および又は変性シリコーンオイル(Ⅱ)は(A)成分のポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対して0.2~25重量部使用され、0.2重量部以下では本発明組成物の耐薬性および封止時の流動性が低下し、かつ電子部品のリードとの密着性が損われるので好ましくなく、他方25重量部以上では封止時の揮発性成分の増大、および封止成形品の表面にブリードするなどの問題を生じ好ましくない。更に、有機シランと未変性および又は変性シリコーンオイルの量的割合は、95対5~5対95(重

量比)が好ましく該割合が95対5を超えて有機シランが多く、未変性および又は変性シリコーンオイルが少なくなると変性シリコーンオイルの効果が損われやすく封止時の流動性の低下、電子部品のリードとの密着性の低下、成形機、金型への摩耗等の問題が生じやすい。一方該割合が5対95をこえて有機シランが少なく、未変性および又は変性シリコーンオイルが多くなると有機シランの効果が損われやすく、本組成物の耐薬性の低下を招きやすいので好ましくない。

本発明組成物は、ポリフェニレンサルファイド樹脂(A)、アスペクト比9以下の無機充填材(B)、有機シラン、未変性および又は変性シリコーンオイル(C)を押出機、パンパリーミキサー等の公知混練機で溶解混練して得ることができる。各成分の混合はたとえば無機充填材にあらかじめ有機シラン、未変性および又は変性シリコーンオイルを付着せしめたのち、ポリフェニレンサルファイド樹脂と混合する方法をとっても全成分を同時に混合する方法をとってもよい。混練機での溶解混練温度は

280~400℃が好ましい。更に、本発明組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重合体例えばポリオレフィン、ポリサルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、エポキシ、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、未水添もしくは水添ステレンブタジエンゴム、EPDMゴム、ポリブテンを添加することができる。

又、本発明組成物は、公知の添加剤例えば酸化防止剤、熱安定剤、腐食防止剤、滑剤、着色剤を添加することができる。

本発明において電子部品の封止とは、特に限定するものではないが一般には電子部品、例えば、IC、トランジスタ、ダイオード、コイル、コンデンサ、抵抗器、バリスタ、コネクタ、各種センサー類、変換器、スイッチ、レジスタ、サイリスタ、水晶発振器、ヒューズ、整流器、電源リレー、トランスデューサー等あるいはこれらをハイブリッド化した部品を樹脂組成物で封入し、機械的保護、電気絶縁性の保持、外部雰囲気による特性変化の防止等の目的で行なうものを言

金属表面の赤インク浸透度合を観察した。ICのリードは銀メッキされた銅合金製を用いた。

う。

(発明の効果)

本発明のポリフェニレンサルファイド樹脂から成る電子部品封止用樹脂組成物は耐湿性、成形加工性が優れるために各種電子部品を封止した時、電子部品の信頼性を高める効果を有する。

(実施例)

以下、本発明を実施例、および比較例により説明する。

実施例1~7、比較例1

メルトフローレイトが5000のポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部と各種無機充填材、有機シラン、未変性シリコンオイルを65mmφ押出機を用いて320℃で溶融混練しペレット化した。得られたペレットを射出成形機にて樹脂温度320℃で金型温度150℃で物性測定用テストピースを作成し次表の結果をえた。

なお、金属との密着性は第1図に表した16pinのICリードフレームを封止し、成形品を121℃2気圧下で赤インク中に浸漬し24時間保持し、

第 1 表

		実施例 1	2	3	4	5	6	7	比較例 1
配	無機充填材の種類	熔融シリカ (50 μ 粒径 20 μ)	左 同	左 同	左 同	ガラスビーズ (50 μ 粒径 30 μ)	左 同	左 同	熔融シリカ (50 μ 粒径 20 μ)
	〃 (量)	200	左 同	左 同	100	100	200	左 同	100
	平均アスペクト比	1 ~ 2	左 同	左 同	左 同	約 1	左 同	左 同	1 ~ 2
合	無機充填材の種類	—	—	—	ガラス繊維 (直径10 μ 、 平均長40 μ)	左 同	—	—	ガラス繊維 (直径10 μ 、 平均長40 μ)
	〃 (量)	—	—	—	100	左 同	—	—	100
	平均アスペクト比	—	—	—	4	4	—	—	4
	有機シラン	B	B	B	A	A	C	C	A
	〃 (量)	3	3	3	1	3	8	0.5	1
	未変性シリコンオイル	P	Q	R	Q	R	S	S	—
	〃 (量)	3	3	3	1	0.5	1	8	—
物 性	耐 湿 性	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹⁴
	メルトフロー値	90	88	88	90	120	140	140	75
	赤インク侵入度	③	②	①	③	②	②	①	⑦

注)

1. 添加量はポリフェニレンサルファイド樹脂
100重量部に対する重量部である。

2. 有機シランの種類

A : ビニルトリメトキシシラン

B : γ -アミノプロピルトリエトキシシラン

C : γ -メルカプトプロピルトリメトキシシ
ラン

3. 未変性シリコンオイルの種類

P : ポリジメチルシロキサン (50 cstk)

Q : 〃 (10,000 cstk)

R : 〃 (600,000 cstk)

S : ポリジメチル-フェニルメチルシロキサン
コポリマー (30,000 cstk)

4. 耐湿性

プレッシャークッカー試験 (121℃、2気
圧100時間) 後の体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$ 、
23℃)

5. メルトフロー値

メルトインデクサーにて2 ϕ 直径、8 ϕ 長さ

のオリフィスを用いて1.2kg荷重で測定した値
(ϕ /10分、330℃)

実施例8~13、比較例2、3

実施例1~7における未変性シリコンオイル
の代わりに各種の変性シリコンオイルを用いて同
様に実験を行い、第2表の結果をえた。

第 2 表

		実施例 8	# 9	# 10	# 11	# 12	# 13	比較例 2	比較例 3
配	無機充填材の種類	熔融シリカ (50% 粒径 50 μ)	左 同	ガラスビーズ (50% 粒径 10 μ)	左 同	左 同	左 同	熔融シリカ (50% 粒径 50 μ)	左 同
	量	200	100	100	100	200	200	200	100
	平均アスペクト比	1~2	左 同	約 1	左 同	左 同	左 同	1~2	左 同
合	無機充填材の種類	—	ガラス繊維 直径 10 μ 平均長 40 μ	—	ガラス繊維 直径 6 μ 平均長 45 μ	—	—	—	ガラス繊維 直径 10 μ 平均長 250 μ
	量	—	100	—	100	—	—	—	100
	平均アスペクト比	—	4	—	7.5	—	—	—	25
	有機シラン	C	A	B	C	C	C	C	A
	量	1	6	6	3	0.3	0.3	1	6
	変性シリコンオイル	G	F	D	E	D	D	—	F
	量	3	1.5	1.5	3	2	10	—	1.5
物 性	耐 湿 性	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹⁴	10 ¹⁵
	メルトフロー値	95	85	180	120	140	140	80	55
	赤インク侵入度	①	①	②	①	②	③	⑦	②

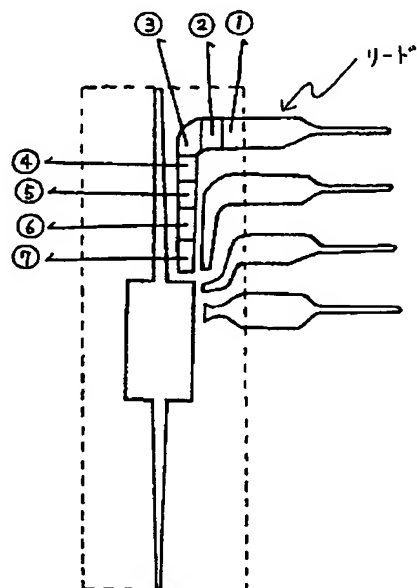
注) 変性シリコンオイルの種類

D : 末端シラノールポリジメチルシロキサン
(50,000 ctsk)E : 末端アミノプロピルポリジメチルシロキサ
ン
(2,000 ctsk)F : 末端グリシドキシプロピルポリジメチルシ
ロキサン
(19,000 ctsk)G : ポリメルカプトプロピルメチル-ジメチル
シロキサン
(150 ctsk)

4. 図面の簡単な説明

第1図は、6.2mm×19.0mmのIC封止成形品の右上部分のみを具体的に示した図であり、図中①～⑦の数字はリード線金属表面の赤インク浸透度合を示す。

第 1 図



代理人 弁理士 高 橋 勝 利